

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCKET NO.: 215140 US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: MARZOLIN Christian et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/01051

INTERNATIONAL FILING DATE: April 20, 2000

FOR: TEXTURED SUBSTRATE CAPABLE OF FORMING A GLAZING, METHOD FOR OBTAINING SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

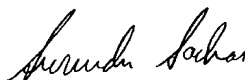
**COUNTRY**  
France

**APPLICATION NO**  
99 05082

**DAY/MONTH/YEAR**  
22 April 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/01051. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



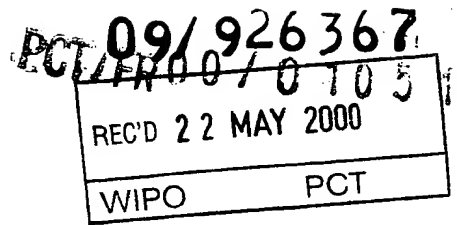
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

**COPIE OFFICIELLE**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **12 MAI 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

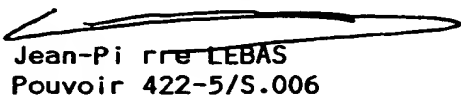

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>22 AVR 1999</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>99 05082</b> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>K</b> DATE DE DÉPÔT <b>22 AVR. 1999</b>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>Monsieur Jean-Pierre LEBAS</b> <b>SAINT-GOBAIN RECHERCHE</b> <b>39, quai Lucien Lefranc</b> <b>93300 AUBERVILLIERS</b>	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° _____ date _____		n° du pouvoir permanent <b>422-5/S.006</b> références du correspondant <b>PL2 1999025 FR</b> téléphone <b>01.48.39.59.53</b>	
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> diffère <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) <b>SUBSTRAT TEXTURE SUSCEPTIBLE DE CONSTITUER UN VITRAGE, PROCÉDE POUR SON OBTENTION</b>			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN _____ code APE-NAF _____ Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination <b>SAINT-GOBAIN VITRAGE</b>		Forme juridique <b>Société Anonyme</b>	
Nationalité (s) <b>Française</b>		Pays <b>FRANCE</b>	
Adresse (s) complète (s) <b>18, avenue d'Alsace</b> <b>92400 COURBEVOIE</b>			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine _____ numéro _____ date de dépôt _____ nature de la demande _____			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) <b>Jean-Pi rre LEBAS</b> <b>Pouvoir 422-5/S.006</b>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI  	



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



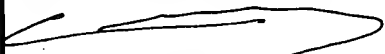
N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>V s références pour ce dossier</b> (facultatif)		PL2 1999025 FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		99/05082	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TEXTURE SUSCEPTIBLE DE CONSTITUER UN VITRAGE, PROCEDE POUR SON OBTENTION			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, avenue d'Alsace 92400 COURBEVOIE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		MARZOLIN	
<b>Prénoms</b>		Christian	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10, rue Sainte Anastase	
	<b>Code postal et ville</b>	75003	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		QUERE	
<b>Prénoms</b>		David	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	11, rue Ernest Cresson	
	<b>Code postal et ville</b>	75014	PARIS
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
 Jean-Pierre LEBAS Pouvoir 422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



5

## **SUBSTRAT TEXTURE SUSCEPTIBLE DE CONSTITUER UN**

### **VITRAGE, PROCEDE POUR SON OBTENTION**

10

15

La présente invention a trait à un substrat texturé, c'est-à-dire présentant un relief particulier lui permettant d'obtenir des propriétés intéressantes, notamment dans le cas d'un substrat transparent et/ou d'un substrat pour lequel une certaine qualité optique est recherchée. Ces propriétés résident entre autres dans la modification du comportement du

20

substrat en mouillabilité en un comportement pouvant être qualifié de super-hydrophobe/oléophobe ou super-hydrophile/oléophile, dans des propriétés anti-salissure ou anti-reflet.

25

La propriété d'hydrophobie/oléophobie d'un substrat consiste en ce que les angles de contact entre un liquide et ce substrat sont élevés, par exemple de l'ordre de  $120^\circ$  pour l'eau. Le liquide a alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de gouttes, sur le substrat, par simple gravité si le substrat est incliné ou sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un véhicule en mouvement. Ce phénomène est l'expression d'un effet anti-pluie. Les gouttes sont, d'autre part, susceptibles

30

d'entraîner dans leur écoulement des poussières, insectes ou salissures plus ou moins grasses de toutes natures dont la présence aurait pour conséquence un aspect inesthétique voire, le cas échéant, une altération

de la vision à travers le substrat lorsque celui-ci est transparent. Dans cette mesure, le substrat hydrophobe/oléophobe présente également une propriété anti-salissure.

Des agents hydrophobes/oléophobes connus sont, par exemple, des  
5 alkylsilanes fluorés tels que décrits dans la demande de brevet EP-A1-0 675 087. Ils sont appliqués de manière connue en solution selon des modes de dépôt classiques avec ou sans chauffage.

Au contraire, la propriété d'hydrophilie/oléophilie d'un substrat se manifeste par de faibles angles de contact entre un liquide et ce substrat,  
10 de l'ordre de 5° pour l'eau sur du verre propre. Cette propriété favorise la formation de films liquides fins transparents, au détriment de celle de buée, ou de givre constitués de minuscules gouttelettes nuisant à la visibilité à travers un substrat transparent. Ces effets anti-buée et anti-givre observés sur un substrat hydrophile/oléophile sont bien connus.

15 De nombreux agents hydrophiles, notamment hydroxylés, tels que des poly((méth)acrylates d'hydroxyalkyle) sont utilisés à cette fin, de manière connue, pour des substrats transparents. Certains composés, dits photocatalytiques, tels que  $\text{TiO}_2$ , sont d'autre part utilisés, notamment en association avec des substrats verriers, non seulement  
20 pour leur caractère hydrophile après exposition à la lumière, mais aussi pour leur aptitude à dégrader, par un processus d'oxydation radicalaire, les salissures d'origine organique ; les propriétés hydrophile/oléophile et anti-salissure sont alors obtenues simultanément. Il est connu de déposer des revêtements à propriété photocatalytique comprenant  $\text{TiO}_2$  à partir  
25 d'au moins un précurseur de titane, le cas échéant en solution, par pyrolyse en phase liquide, par une technique sol-gel ou encore par pyrolyse en phase vapeur.

Conformément à ce qui précède, la propriété  
d'hydrophobie/oléophobie s'apprécie quantitativement par la mesure de  
30 l'angle de contact formé, le plus souvent, par une goutte d'eau, sur un substrat donné. A défaut d'indication supplémentaire, cet angle de contact est mesuré pour un substrat horizontal. En réalité, comme déjà

mentionné ci-dessus, c'est le comportement de gouttes de liquide en dynamique qui est visé par le fait de conférer une hydrophobie à un substrat. Ceci vaut aussi bien pour des substrats statiques sensiblement verticaux tels que les vitrages extérieurs pour le bâtiment, les vitrages de  
 5 douches que pour les vitrages de véhicules de transport. Or, dans le cas d'une goutte de liquide sur un substrat incliné par rapport à l'horizontale, on observe deux angles de contact différents : l'angle d'avancée et l'angle de reculée, déterminés à l'avant, respectivement à l'arrière de la goutte, par rapport au sens de son déplacement. Ces angles sont des valeurs  
 10 atteintes à la limite du décrochement de la goutte. On appelle hystérèse la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Une goutte d'eau présentant une hystérèse élevée ou un angle de reculée faible aura du mal à s'écouler sur un substrat. Ainsi, on comprend aisément qu'une hydrophobie efficace est conditionnée à la fois par un angle d'avancée  
 15 élevé et une hystérèse faible.

Les inventeurs ont précisément obtenu, sur ce plan, des résultats excellents encore jamais atteints à l'heure actuelle. Sur un substrat conforme à l'invention et hydrophobe, il a été obtenu un écoulement  
 20 exceptionnellement aisé et rapide de gouttes d'eau. Qui plus est, il a pu être vérifié que les mesures prévues conformément à l'invention sont également de nature à exacerber le caractère hydrophile d'un substrat. L'une des conséquences en est dans certains cas, conformément aux explications qui précèdent, que le caractère anti-salissure atteint un  
 niveau très élevé.

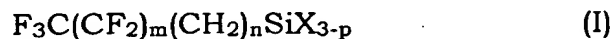
25 Ces résultats sont réalisés, conformément à l'invention, par un substrat comportant un relief qui délimite un niveau bas et un niveau haut de surface, distants d'une certaine hauteur non inférieure à 1/10<sup>ème</sup> des dimensions caractéristiques des motifs formant ledit niveau haut, ce dernier représentant 1 à 65 % de la surface du substrat.

30 Un tel substrat s'est en effet révélé apte à procurer des propriétés super-hydrophobe/oléophobe ou super-hydrophile/oléophile, et notamment, vis-à-vis de gouttes d'eau s'écoulant sur lui, un angle

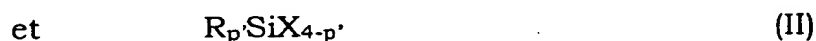
d'avancée très élevée pour une hystérèse très faible.

Dans la variante de l'invention dans laquelle le substrat est hydrophobe/oléophobe, il comprend de préférence un agent choisi dans le groupe constitué par :

- 5 a) les silicones, et  
b) les composés répondant aux formules :



$\text{R}_p$



10 dans lesquelles :

- m = 0 à 15 ;
- n = 1 à 5 ;
- p = 0, 1 ou 2 ;
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;
- 15 -X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy, acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;
- p' = 0, 1, 2 ou 3.

Selon la seconde variante principale de l'invention, le substrat est hydrophile/oléophile par le fait qu'il comprend un agent approprié.

- 20 Comme agent hydrophile/oléophile on peut citer, en tant que produit final ou précurseur, les polyacide (méth)acrylique tel quel ou au moins partiellement salifié au sodium, potassium, césium..., tensioactifs non ioniques, esters de cellulose tels qu'hydroxypropylcellulose, dérivés de chitosan et de chitine, polyméthacrylates, poly(alcools vinyliques) et
- 25 poly(acétate de vinyle), polypyrrole, polyaniline, poly(acrylamide), poly(N,N-diméthylacrylamide), poly(N-isopropylacrylamide), poly(éthylène glycol), poly(propylène glycol), poly(oxyéthylène) à fonctions hydroxy ou méthoxy terminales, chlorhydrate de poly(allylamine), polysaccharide, dextrans(ramifiés), pullulan(polysaccharide linéaire), poly(acide
- 30 styrénecarboxylique) et sel de celui-ci, poly(acide styrènesulfonique), poly(styrènesulfonate) de sodium, poly(vinyl butyral), poly(iodure de 2-vinyl-N-méthyl pyridinium), poly(iodure de 4-vinyl-N-méthyl

pyridinium), poly(2-vinyl pyridine), poly(bromure de 2-vinyl pyridinium), poly(vinyl pyrrolidone), copolymères obtenus à partir de monomères de départ de différents polymères précités, et notamment copolymères séquencés, certains composés du titane tels que tétraisopropyle de titane ou tétraisobutyle de titane, éventuellement stabilisé, par exemple par acétylacétone, tétrachlorure de titane...

De préférence, la hauteur dudit niveau haut de surface par rapport audit niveau bas de surface est comprise entre 0,01 et 10 micromètres.

La géométrie du relief dont est muni le substrat peut ou non présenter une périodicité.

Dans plusieurs exemples de réalisation de l'invention ayant procuré des performances élevées, lesdits niveau bas et niveau haut de surface sont reliés l'un à l'autre par des parois sensiblement perpendiculaires au plan du substrat.

Conformément à l'invention, le relief du substrat peut emprunter diverses formes.

Selon un premier type de formes, ledit niveau haut de surface présente une continuité dans au moins une direction du plan du substrat ; il est sous-entendu dans ce type de formes que la continuité du niveau haut existe sinon sur la totalité de l'étendue du substrat, du moins sur une proportion substantielle de celle-ci, relativement à ladite direction concernée.

Ces formes sont notamment représentées par un relief comprenant une multiplicité d'objets sensiblement identiques et parallélépipédiques parallèles et régulièrement espacés. Dans ce cas il y a continuité du niveau haut de surface selon une direction unique.

Un cas où cette continuité existe dans deux directions du plan du substrat pourrait être représenté par un relief comprenant une multiplicité de cratères sensiblement identiques et cylindriques régulièrement répartis sur le substrat, leurs axes étant sensiblement perpendiculaires au plan du substrat (à condition que ces cratères soient disposés sur une proportion substantielle de l'étendue du substrat,

comme défini précédemment).

Selon un deuxième type de formes du relief, ledit niveau haut de surface ne présente de continuité dans aucune des directions du plan du substrat.

5 Ce type est notamment représenté par un relief essentiellement constitué par un ensemble discret d'objets identiques ou différents, en particulier des cylindres d'axes sensiblement perpendiculaires au plan du substrat, notamment des cylindres de révolution identiques et régulièrement répartis sur le substrat.

10 Conformément à différents modes de réalisation de l'invention ont été formés des reliefs à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In et/ou d'une matière plastique éventuellement chargée, durcissable par application d'une source d'énergie ou thermoplastique, au moins une  
15 partie sous-jacente du substrat étant constituée d'un verre et/ou d'une matière plastique (notamment du type entrant dans la constitution habituelle d'un vitrage, ce qui sera expliqué plus en détails ci-dessous).

Conformément à une variante particulièrement intéressante de l'invention, le substrat est conducteur d'électricité. Il est alors par exemple  
20 constitué d'oxydes métalliques sous-stoechiométriques et/ou dopés tels que décrits dans la demande FR 2 695 117.

Des exemples mentionnés dans cette demande en sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à l'indium (ZnO:In), au fluor (ZnO:F), à l'aluminium (ZnO:Al) ou à l'étain (ZnO:Sn) et l'oxyde  
25 d'étain dopé au fluor (SnO<sub>2</sub>:F). En plus de leurs propriétés de conduction de l'électricité, ces matériaux sont décrits comme présentant des propriétés de réflexion dans l'infrarouge, notamment de basse-émissivité (cas d'un substrat transparent). Néanmoins, l'aptitude du substrat à conduire l'électricité vise principalement, dans le cadre de la présente  
30 demande, la fonction antistatique, c'est-à-dire la capacité de dissiper les charges électrostatiques et à en éviter l'accumulation localement et, dans une moindre mesure, la constitution de films chauffants, notamment pour

le dégivrage et le désembuage de vitrages. D'autres matériaux conducteurs d'électricité utilisables sont l'oxyde d'étain dopé antimoine (pentavalent ou tétravalent)  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , un matériau comprenant par exemple  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{CH}_4$  comme précurseur afin de former des liaisons métalliques du type Si-Si ou C-C ou des sels métalliques tels qu'acétylacétonate de cuivre. L'intérêt d'éviter des accumulations locales de charges électrostatiques apparaît dans des applications telles que pare-brise d'avion, dans lequel il importe au contraire d'évacuer ces charges par conduction. Des accumulations de charges constitueraient en effet une source de craquèlement et destruction d'éventuelles couches fonctionnelles empilées, ainsi que de la structure même du substrat, notamment lorsqu'il est feuilleté ou stratifié.

De manière avantageuse, le substrat de l'invention présente des propriétés anti-reflet. Ceci peut être obtenu par le fait que les dimensions caractéristiques du relief sur le substrat n'excèdent pas les longueurs d'ondes du domaine visible, de préférence 200 nm, voire 100 nm. Alternativement ou de façon complémentaire, les propriétés anti-reflet peuvent résulter d'un traitement sous la forme d'un empilement de couches minces interférentielles, consistant en général en une alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer la réflexion lumineuse, donc d'en augmenter la transmission lumineuse.

En face extérieure d'un pare-brise automobile, pour lequel des niveaux élevés de transmission lumineuse, en général supérieurs à 75 %, et un flou résiduel très faible (inférieur à 1 % de la lumière transmise) sont imposés, l'effet anti-reflet a pour conséquence l'amélioration du confort visuel du conducteur et des passagers.

De préférence, le substrat de l'invention présente des propriétés anti-salissure. Celles-ci peuvent résulter partiellement, comme il a été vu ci-dessus, des propriétés (super-)hydrophobe/oléophobe ou (super-)hydrophile/oléophile. Ces propriétés peuvent également être liées directement à la nature de certains constituants du substrat. Ainsi, parmi

les agents hydrophiles/oléophiles mentionnés précédemment, certains composés du titane, par exemple  $\text{TiO}_2$ , ont l'aptitude de décomposer par voie photocatalytique les résidus organiques.

5 D'autres objets de l'invention résident dans un ensemble de procédés de formation du substrat décrit ci-dessus.

Un premier procédé comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une surface support un précurseur de consistance liquide à visqueuse, à
- réaliser à partir de ce précurseur le moulage d'un sol-gel, puis à
- 10 - consolider celui-ci par évaporation de solvant éventuellement assistée par une source d'énergie.

Un second procédé comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une surface support une composition polymérisable et/ou réticulable de matière plastique contenant éventuellement des
- 15 charges, notamment des charges minérales de renforcement, à
- effectuer la polymérisation et/ou la réticulation ainsi que la séparation d'éventuels constituants résiduels tels que solvant, éventuellement assistées par une source d'énergie.

20 Conviennent comme matières plastiques de nombreux thermoplastiques du type polyoléfines, polyamides, polyvinylbutyral, polyuréthannes, poly(méth)acrylates, copolymères séquencés... ainsi que des résines thermodurcissables ou photoréticulables classiques à base de polyester insaturé, phénolique, polyuréthane...

25 Le troisième procédé principal de l'invention comprend les étapes consistant à :

- former sur une surface un masque selon une technique telle que sérigraphie, impression jet d'encre, lithographie, en particulier photolithographie, gravure par exemple ionique réactive, ou similaire,
- attaquer notamment par voie chimique les parties de ladite surface
- 30 non protégées par ce masque puis éventuellement à
- éliminer le masque.

Selon un quatrième procédé, on fait adhérer à une surface support



un film formant lui-même ledit relief. Ce film peut être à base de matière plastique, notamment thermoplastique.

Chacun de ces quatre procédés aboutit :

- soit à la formation d'un moule utilisable pour former le substrat de l'invention,
- soit à la formation du substrat lui-même.

Eu égard à la recherche de super-hydrophobie/oléophobie ou de super-hydrophilie/oléophilie qui a suscité l'invention, il doit être précisé que les agents hydrophobes/oléophobes ou hydrophiles/oléophiles sont appliqués en principe séparément selon deux modes principaux bien connus : ils peuvent être incorporés dans le substrat, c'est à dire intégrés dans le matériau du substrat, ou bien déposés sous forme d'un revêtement sur le relief du substrat. Selon ce second mode, il est connu de constituer des revêtements hydrophobes en couches ou films d'épaisseurs variables, notamment des films dits monomoléculaires dont l'épaisseur correspond à la longueur des molécules qui le constituent et atteint des valeurs aussi faibles que de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Les propriétés d'hydrophobie et d'hydrophilie se contrariant l'une l'autre, le substrat de l'invention ne comprend en général qu'un ou plusieurs agents hydrophobes/oléophobes ou un ou plusieurs agents hydrophiles/oléophiles. Cependant les inventeurs ont pu faire coexister les deux types d'agents dans un mode de réalisation particulièrement intéressant dans lequel est formé sur une surface support de  $\text{TiO}_2$  anti-salissure un relief d'objets en matériau hydrophobe, par exemple à base de perfluoroalkylalkyltrialkoxysilane. Le niveau haut de surface est alors doté d'un caractère hydrophobe contribuant subsidiairement à l'évacuation de la salissure. En fonction de la géométrie du relief, il n'est pas exclu qu'un liquide s'écoulant sur le substrat entre partiellement en contact avec le niveau bas de surface du relief, caractérisé par sa double propriété hydrophile et photocatalytique. Il est donc possible par un choix approprié de géométrie du relief de tirer avantage de la synergie des divers

constituants du substrat de manière à favoriser l'évacuation des liquides sur sa surface et garantir un niveau élevé de propreté en l'absence de nettoyage.

Les substrats transparents sont visés particulièrement par  
5 l'invention, dont un autre objet consiste donc en un vitrage constitué au moins en partie du substrat décrit ci-dessus. A l'exclusion des spécificités du relief conforme à l'invention, il doit être entendu que la structure d'un tel vitrage est habituelle, c'est-à-dire notamment monolithique ou feuilletée. Cette structure fait intervenir des feuilles de verre, des couches  
10 de matière plastique : polyvinylbutyral, polyuréthane, polycarbonate, poly(méth)acrylate, copolymère éthylène/acétate de vinyle... ainsi que des films sérigraphiés fonctionnels ou de décor, des réseaux de fils chauffants ou d'antenne...

Les applications du vitrage de l'invention sont variées : vitrage pour  
15 le bâtiment (fenêtres), le mobilier urbain (panneau d'affichage, Abribus...), pour véhicule de transport aérien, maritime ou terrestre (ferroviaire, routier), pour un écran, une lampe ou un panneau lumineux, pour l'aménagement intérieur, le mobilier ou l'électroménager : panneau décoratif, mobilier sanitaire (paroi de douche), tablette, porte de  
20 réfrigérateur, de four, vitrine, plaque vitrocéramique...

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description de l'exemple qui suit.

#### EXEMPLE

Une plaquette de silicium parfaitement plane de 3 cm x 3 cm pour  
25 une épaisseur de 0,2 cm est rendue hydrophobe par greffage d'une monocouche de fluorosilane  $F_3C(CF_2)_9(CH_2)_2SiCl_3$ . Les angles de contact de l'eau (angle d'avancée  $A_a$  et angle de reculée  $A_r$ ) sont mesurés au moyen d'un goniomètre avec une précision de l'ordre du degré et consignés dans le tableau ci-dessous. Pour ce faire, on forme à la surface de la plaquette  
30 une goutte d'eau au moyen d'une pipette et l'on mesure l'angle d'avancée pendant la croissance de la goutte ; dans une deuxième phase, on diminue le volume de la goutte en aspirant progressivement l'eau qui la

constitue dans la pipette, l'angle de contact mesuré au cours de cette opération étant l'angle de reculée.

- Ensuite sont formés sur des plaquettes identiques à celle précitée les reliefs représentés sur les figures 1, 2 et 3 annexées, par moulage d'un sol-gel de tétraméthoxysilane. Après la gélification, la structure de silice est consolidée à 1100°C pendant 2 heures et rendue hydrophobe comme indiqué précédemment. Le moulage du sol-gel est effectué conformément à l'enseignement de la publication MARZOLIN C. et al. *Advanced Materials* 10 (1998) 571, incorporé dans la présente demande à titre de référence.
- Les reliefs sont respectivement désignés par les termes « picots », « cratères » et « cannelures ». Ces trois reliefs définissent conformément à l'invention un niveau bas et un niveau haut de surface distants d'une hauteur non inférieure à 1/10<sup>ème</sup> des dimensions caractéristiques des motifs formant ledit niveau haut, c'est à dire respectivement le diamètre des picots cylindriques, la distance entre deux cratères et la largeur des cannelures. D'autre part, pour ces trois formes de relief reprises dans le même ordre, ledit niveau haut de surface représente 5 %, 64 % et 25 % de la surface du substrat. Les dimensions caractéristiques des trois reliefs sont de l'ordre du micromètre.
- Les angles d'avancée et de reculée sont mesurés sur chacune des plaquettes et consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Plaquette	A <sub>a</sub> (degrés)	A <sub>r</sub> (degrés)
Plane	118	100
Picots	170	155
Cratères	138	75
Cannelures (perpendiculaire)	165	132
Cannelures (parallèle)	143	125

- Les mentions « perpendiculaire » et « parallèle » font référence aux directions dans lesquelles sont effectuées les mesures d'angle d'avancée et de reculée par rapport à la direction des cannelures.

On constate par rapport au témoin constitué par la plaquette plane

que les plaquettes à reliefs conformes à l'invention procurent dans tous les cas une augmentation substantielle de l'angle d'avancée tout en préservant une hystérèse peu ou pas modifiée. A titre d'exception, on observe une diminution défavorable de l'angle de reculée dans le cas de la

5 plaquette à cratères ; ce phénomène est probablement lié à la géométrie particulière de cette surface, et pourrait être interprété comme l'expression d'un effet « ventouse » exercé par les cratères, qui retiendrait l'eau dans son écoulement. Il n'en demeure pas moins que les autres valeurs obtenues traduisent un degré exceptionnellement élevé du caractère

10 hydrophobe, bien supérieur à celui de la plaquette plane.

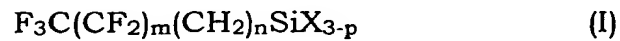
REVENDICATIONS

1. Substrat comportant un relief qui délimite un niveau bas et un niveau haut de surface, distants d'une certaine hauteur non inférieure à 1/10<sup>ème</sup> des dimensions caractéristiques des motifs formant ledit niveau haut, ce dernier représentant 1 à 65 % de la surface du substrat.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est hydrophobe/oléophobe par le fait qu'il comprend un agent choisi dans le groupe constitué par :

a) les silicones, et

10 b) les composés répondant aux formules :



$\text{R}_p$



dans lesquelles :

15 - m = 0 à 15 ;

- n = 1 à 5 ;

- p = 0, 1 ou 2 ;

- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;

20 - X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy, acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;

- p' = 0, 1, 2 ou 3.

3. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est hydrophile/oléophile.

4. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en c**  
25 **que** ladite hauteur est comprise entre 0,01 et 10 micromètres.

5. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la géométrie dudit relief ne présente aucune périodicité.

6. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en c que** la géométrie dudit relief présente une périodicité.

30 7. Substrat selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en c que** lesdits niveau bas et niveau haut de surface sont reliés l'un à l'autre par des parois sensiblement perpendiculaires au plan du substrat.

8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit niveau haut de surface présente une continuité dans au moins une direction du plan du substrat.

5 9. Substrat selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit relief comprend une multiplicité d'objets sensiblement identiques et parallélépipédiques parallèles et régulièrement espacés.

10. Substrat selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit niveau haut de surface ne présente de continuité dans aucune des directions du plan du substrat.

10 11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit relief comprend une multiplicité de cratères sensiblement identiques et cylindriques régulièrement répartis sur le substrat, leurs axes étant sensiblement perpendiculaires au plan du substrat.

15 12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit relief comprend un ensemble discret d'objets identiques ou différents.

13. Substrat selon la revendication 12, **caractérisé en ce qu** lesdits objets comprennent des cylindres d'axes sensiblement perpendiculaires au plan du substrat.

20 14. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ledit relief comprend une multiplicité de cylindres de révolution sensiblement identiques et régulièrement répartis sur le substrat.

25 15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit relief est à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, et/ou d'une matière plastique éventuellement chargée, durcissable par application d'une source d'énergie ou thermoplastique, et en ce qu'au moins une partie sous-jacente du substrat est constituée d'un verre et/ou d'une matière plastique.

30 16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est conducteur d'électricité.

17. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**

**en ce qu'il** présente des propriétés anti-reflet.

18. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente des propriétés anti-salissure.

19. Procédé de formation d'un substrat comportant un relief selon  
5 l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une surface support un précurseur de consistance liquide à visqueuse, à
- réaliser à partir de ce précurseur le moulage d'un sol-gel, puis à
- 10 - consolider celui-ci par évaporation de solvant éventuellement assistée par une source d'énergie.

20. Procédé de formation d'un substrat comportant un relief selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- 15 - appliquer sur une surface support une composition polymérisable et/ou réticulable de matière plastique contenant éventuellement des charges, notamment des charges minérales de renforcement, à
- effectuer la polymérisation et/ou la réticulation ainsi que la séparation d'éventuels constituants résiduels tels que solvant,
- 20 éventuellement assistées par une source d'énergie.

21. Procédé de formation d'un substrat comportant un relief selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- former sur une surface un masque selon une technique telle que
- 25 sérigraphie, impression jet d'encre, lithographie, en particulier photolithographie, gravure par exemple ionique réactive, ou similaire,
- attaquer notamment par voie chimique les parties de ladite surface non protégées par ce masque puis éventuellement à
- éliminer le masque.

30 22. Procédé de formation d'un substrat comportant un relief selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à faire adhérer à une surface support un film formant

lui-même ledit relief.

23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, **caractérisé en ce que** les étapes revendiquées conduisent à la formation d'un moule utilisable pour former ledit substrat.

5        24. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, **caractérisé en ce que** les étapes revendiquées conduisent à la formation dudit substrat lui-même.

25. Procédé selon l'une des revendications 19 à 24, **caractérisé en ce qu'un** agent hydrophobe/oléophobe ou hydrophile/oléophile est  
10 incorporé dans ledit substrat comportant un relief.

26. Procédé selon l'une des revendications 19 à 24, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à former un revêtement hydrophobe/oléophobe ou hydrophile/oléophile sur ledit relief.

27. Vitrage constitué au moins en partie d'un substrat selon l'une  
15 des revendications 1 à 18.

28. Application d'un vitrage selon la revendication 27 pour le bâtiment ou le mobilier urbain.

29. Application d'un vitrage selon la revendication 27 pour un véhicule de transport aérien, maritime ou terrestre.

20        30. Application d'un vitrage selon la revendication 27 pour un écran, une lampe ou un panneau lumineux.

31. Application d'un vitrage selon la revendication 27 pour le mobilier ou l'électroménager, par exemple en tant que tablette pour réfrigérateur ou autre, paroi de douche, porte de réfrigérateur, de four,  
25 vitrine, plaque vitrocéramique.



112

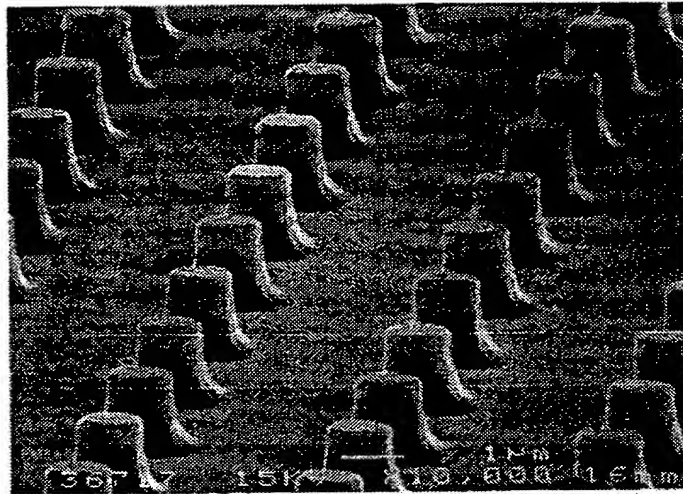


FIG 1

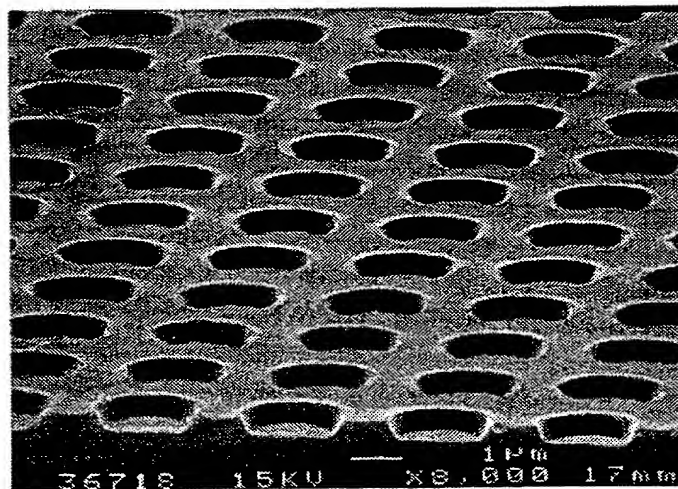


FIG 2

212

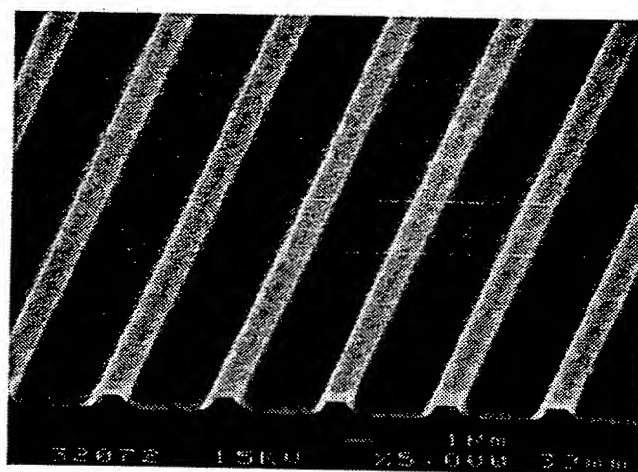


FIG 3